

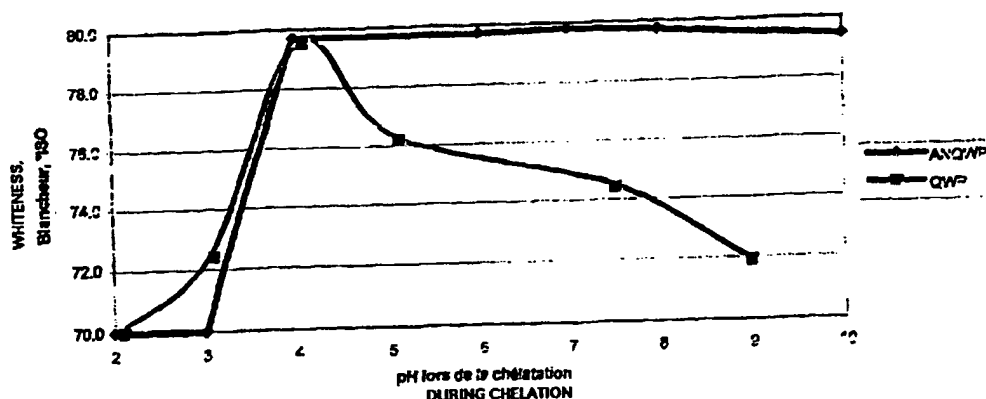


DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

| | | | |
|--|--|---|--|
| (51) Classification internationale des brevets ⁶ : D21C 9/10, 9/16 | | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 98/11295 |
| | | | (43) Date de publication internationale: 19 mars 1998 (19.03.98) |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP97/04758 | | (81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). | |
| (22) Date de dépôt international: 23 août 1997 (23.08.97) | | | |
| (30) Données relatives à la priorité: | | | |
| 9600764 11 septembre 1996 (11.09.96) BE | | | |
| 9600857 11 octobre 1996 (11.10.96) BE | | | |
| 9600858 11 octobre 1996 (11.10.96) BE | | | |
| (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOLVAY INTEROX (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruxelles (BE). | | Publiée Avec rapport de recherche internationale. | |
| (72) Inventeurs; et | | | |
| (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DEVENYNS, Johan [BE/BE]; Hofveld 36, B-1730 Asse (BE). CHAUVEHEID, Eric [BE/BE]; Rue Royale Sainte Marie 199, B-1030 Bruxelles (BE). PLUMET, Lucien [BE/BE]; Pauwstraat 11, B-1800 Vilvoorde (BE). | | | |
| (74) Mandataires: VANDE GUCHT, Anne etc.; Solvay (Société Anonyme), Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE). | | | |

(54) Title: METHOD FOR BLEACHING PAPER PULP

(54) Titre: PROCÉDE DE BLANCHIMENT DE PÂTE À PAPIER



(57) Abstract

The invention concerns a method for the delignification and bleaching of chemical paper pulp consisting of an acid treatment step for reducing by at least 10 % the amount of hexenuronic acids present in the pulp, a step of adjusting the pH of the pulp for depositing or re-depositing alkaline-earth metal ions on the pulp fibres, adding a chelating agent to the pulp before and/or during the acid treatment step and/or before, during or after the pH adjusting step, a step of washing the pulp and a step of treating the pulp with an oxidising agent.

(57) Abrégé

Procédé de délignification et de blanchiment de pâte à papier chimique comprenant une étape de traitement acide visant à réduire d'au moins 10 % la quantité d'acides hexèneuroniques présents dans la pâte, une étape d'ajustement du pH de la pâte visant à déposer ou à redéposer des ions de métaux alcalino-terreux sur les fibres de la pâte, l'addition d'un agent chélatant à la pâte avant et/ou pendant l'étape de traitement acide et/ou avant, pendant ou après l'étape d'ajustement du pH, une étape de lavage de la pâte et une étape de traitement de la pâte avec un oxydant.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | | | |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie | ES | Espagne | LS | Lesotho | SI | Slovénie |
| AM | Arménie | FI | Finlande | LT | Lituanie | SK | Slovaquie |
| AT | Autriche | FR | France | LU | Luxembourg | SN | Sénégal |
| AU | Australie | GA | Gabon | LV | Lettonie | SZ | Swaziland |
| AZ | Azerbaïdjan | GB | Royaume-Uni | MC | Monaco | TD | Tchad |
| BA | Bosnie-Herzégovine | GE | Géorgie | MD | République de Moldova | TG | Togo |
| BB | Barbade | GH | Ghana | MG | Madagascar | TJ | Tadjikistan |
| BE | Belgique | GN | Guinée | MK | Ex-République yougoslave de Macédoine | TM | Turkménistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Grèce | ML | Mali | TR | Turquie |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | MN | Mongolie | TT | Trinité-et-Tobago |
| BJ | Bénin | IE | Irlande | MR | Mauritanie | UA | Ukraine |
| BR | Bésil | IL | Israël | MW | Malawi | UG | Ouganda |
| BY | Bélarus | IS | Islande | MX | Mexique | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada | IT | Italie | NE | Niger | UZ | Ouzbékistan |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon | NL | Pays-Bas | VN | Viet Nam |
| CG | Congo | KE | Kenya | NO | Norvège | YU | Yougoslavie |
| CH | Suisse | KG | Kirghizistan | NZ | Nouvelle-Zélande | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | République populaire démocratique de Corée | PL | Pologne | | |
| CM | Cameroun | KR | République de Corée | PT | Portugal | | |
| CN | Chine | KZ | Kazakhstan | RO | Roumanie | | |
| CU | Cuba | LC | Sainte-Lucie | RU | Fédération de Russie | | |
| CZ | République tchèque | LI | Liechtenstein | SD | Soudan | | |
| DE | Allemagne | LK | Sri Lanka | SE | Suède | | |
| DK | Danemark | LR | Libéria | SG | Singapour | | |
| EE | Estonie | | | | | | |

Procédé de blanchiment de pâte à papier

La présente invention concerne un procédé de délignification et de blanchiment de pâte à papier chimiques.

La fabrication de pâte à papier chimique comprend deux phases essentielles, à

5 savoir

- une phase de cuisson de matériaux lignocellulosiques à l'aide de réactifs chimiques, destinée à dissoudre la plus grande partie de la lignine et à libérer les fibres cellulosiques conduisant à une pâte écrue,
- une phase de délignification et de blanchiment de la pâte écrue comprenant

10 généralement plusieurs étapes successives de traitement éventuellement entrecoupées d'étapes de lavage, de dilution et/ou de concentration pour arriver au taux de lignine résiduelle et à la blancheur souhaités.

Par pâtes à papier chimiques on entend désigner les pâtes à papier ayant subi un traitement délignifiant en présence de réactifs chimiques tels que le sulfure

15 de sodium en milieu alcalin (cuisson kraft ou au sulfate) ou bien par d'autres procédés alcalins.

Ces dernières années, de nombreux procédés de délignification et de blanchiment exempts de chlore ont été développés en sus de ceux qui traditionnellement utilisent le chlore et le dioxyde de chlore. Divers types d'agents

20 de délignification et de blanchiment sont actuellement utilisés pour le traitement des pâtes écrues. On a ainsi proposé de soumettre les pâtes chimiques à l'action de l'oxygène en milieu alcalin, et ensuite à des traitements de délignification et de blanchiment comportant des traitements à l'ozone, aux peracides et au peroxyde d'hydrogène.

25 Lorsque l'on blanchit des pâtes à papier chimiques avec des oxydants tels que l'ozone, les peracides ou le peroxyde d'hydrogène, il est utile d'enlever de la pâte certains ions métalliques nuisibles. Ces ions métalliques ayant un effet nuisible sont des ions de métaux de transition dont, entre autres, le manganèse, le cuivre et le fer qui catalysent des réactions de décomposition des réactifs

30 peroxydés. Ils dégradent les réactifs peroxydés mis en oeuvre pour la délignification et le blanchiment via des mécanismes radicalaires et augmentent ainsi la consommation de ces produits tout en diminuant les propriétés mécaniques de la pâte à papier.

L'élimination des ions métalliques peut être réalisée par un traitement à l'acide à température ambiante de la pâte à papier. Cependant, ces traitements en milieu acide éliminent non seulement les ions métalliques nuisibles mais également les ions de métaux alcalino-terreux tels que le magnésium et le calcium qui ont un effet stabilisant sur les réactifs peroxydés mis en oeuvre et un effet bénéfique sur les qualités optiques et mécaniques de la pâte à papier.

On a constaté récemment que dans les pâtes à papier chimiques, les ions métalliques sont avant tout liés à des groupes d'acide carboxylique. Ainsi, la demande de brevet PCT WO 96/12063 propose une méthode pour détruire sélectivement des groupes acides 4-désoxy-b-L-thréo-hex-4-ène-pyrano-syluronique (groupes hexéneuroniques) en traitant la pâte à papier à une température comprise entre 85°C et 150°C et à un pH compris entre 2 et 5. La destruction des groupes hexéneuroniques réduit le nombre kappa de 2 à 9 unités et réduit de manière non-sélective l'adsorption des ions de métaux de transition et de métaux alcalino-terreux.

Un des gros désavantages de ces procédés en milieu acide est donc qu'ils ne sont pas sélectifs vis-à-vis de certains ions métalliques c.à.d. vis-à-vis des ions de métaux de transition nuisibles.

Un moyen connu pour éliminer sélectivement des ions métalliques nuisibles de la pâte à papier comprend la chélation de ces ions. Malheureusement, cette étape de chélation exige un contrôle strict du pH de la pâte à papier souvent dans une zone de pH qui se situe proche du neutre. La demande de brevet EP 0 456 626 décrit un procédé de blanchiment de pâte à papier dans lequel une étape de chélation (stade Q) est effectuée dans une zone de pH compris entre 3,1 et 9,0 avant le traitement de la pâte à papier au peroxyde d'hydrogène (étape P). Cependant, l'exemple 1 de cette demande de brevet montre que la blancheur maximale de la pâte à papier après traitement au peroxyde se situe à 66,1° ISO et qu'elle est atteinte lorsque le pH de l'étape Q est égal à 6,1. A des pH plus élevés, la blancheur de la pâte à papier diminue rapidement pour n'atteindre plus que 61,9° ISO à pH 7,7 et 56,4° ISO à pH 9,1. Il ressort de cet exemple qu'il est possible en théorie d'effectuer une étape de chélation dans une large gamme de pH mais qu'en pratique la zone de pH dans laquelle on obtient des résultats satisfaisants est très restreinte et souvent proche du neutre, où la capacité tampon de la suspension de pâte est faible et le contrôle du pH s'avère difficile. En effet, dès que l'on s'écarte de la valeur optimale de pH, la qualité de papier diminue très fortement, de telle sorte que le procédé nécessite un contrôle strict du pH.

L'optimum de pH de la chélation dépend de la pâte à papier employée et se situe pour les pâtes à papier chimiques courantes dans une gamme de pH comprise entre 4 et 7. Cependant, chaque pâte à papier présente un pH optimal spécifique à l'intérieur de cette gamme de pH comprise entre 4 et 7 pour l'étape Q. Dès que
5 l'on s'écarte de ce pH optimal, la qualité de pâte à papier obtenue après traitement au peroxyde d'hydrogène diminue rapidement. De plus, la quantité de peroxyde d'hydrogène consommée augmente ainsi que le coût de production. En d'autres termes, même une faible variation du pH lors de l'étape Q a des influences considérables sur la qualité et/ou le prix de revient de la pâte à papier chimique.
10 En application industrielle, il est difficile de contrôler d'une manière précise le pH lorsque celui-ci est proche de la neutralité parce que la capacité de tampon de la suspension de pâte à papier est relativement faible.

Par ailleurs, le moyen connu pour éliminer sélectivement des ions métalliques nuisibles de la pâte à papier, à savoir la chélation de ces ions, exige
15 l'utilisation d'agents chélatants puissants. La demande de brevet EP 0 456 626 décrit un procédé de blanchiment de pâte à papier dans lequel une étape de chélation (étape Q) à l'aide d'agents chélatants aminocarboxyliques tels que l'EDTA ou DTPA est effectuée dans une zone de pH compris entre 3,1 et 9,0 avant le traitement de la pâte à papier au peroxyde d'hydrogène (étape P).

20 Un désavantage de ce procédé est lié à l'utilisation d'agents de chélation aminocarboxyliques très puissants tels que l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) ou l'acide diéthylènetriaminepenta- acétique (DTPA). En effet, comme la pâte à papier possède elle-même des propriétés séquestrantes pour les ions de métaux de transition, il est nécessaire d'utiliser des quantités appréciables d'agents
25 chélatants aminocarboxyliques pour enlever ces ions de la pâte à papier. En outre, il est nécessaire d'utiliser des agents chélatants aminocarboxyliques très puissants pour enlever ces ions de la pâte à papier. D'autres agents chélatants moins puissants n'ont aucun effet sur les ions que l'on cherche à enlever. Cependant, l'utilisation d'agents de chélation aminocarboxyliques pose des
30 problèmes au niveau de la protection de l'environnement. Puisqu'ils ne sont que peu biodégradables, ils s'avèrent difficile à détruire dans des stations d'épuration d'eau conventionnelles, et une partie de ceux-ci finissent dans les rivières. Ces agents chélatants peuvent alors solubiliser des métaux lourds tels que le mercure et le cadmium contenus dans les sédiments de ces rivières et les introduire dans la
35 chaîne alimentaire.

Le but de la présente invention est de proposer un procédé de délignification et de blanchiment de pâte à papier chimique qui permette d'élargir la zone efficace de pH de la chélation (stade Q) préalablement à un traitement avec un oxydant, sans altérer la blancheur de la pâte à papier.

- 5 A cet effet, l'invention concerne un procédé de délignification et de blanchiment de pâte à papier chimique comprenant dans l'ordre :
- a) une étape de traitement acide de la pâte afin de réduire d'au moins 10% la quantité d'acides hexèneuroniques présents dans la pâte,
 - b) une étape d'ajustement du pH de la pâte afin de déposer ou de redéposer des
 - 10 ions de métaux alcalino-terreux sur la pâte,
 - c) une étape de lavage de la pâte,
 - d) une étape de traitement de la pâte avec un oxydant,
- ainsi qu'au moins une addition d'un agent chélatant à la pâte réalisée avant l'étape de traitement acide (a), pendant l'étape de traitement acide (a), avant l'étape
- 15 d'ajustement du pH (b), pendant l'étape d'ajustement du pH (b) et/ou après l'étape d'ajustement du pH (b).

Il n'est plus nécessaire de contrôler strictement le pH de la pâte à papier pendant son traitement avec un agent chélatant. En d'autres termes, même si au cours de la chélation le pH de la pâte à papier varie, le résultat, c.-à-d. la

20 blancheur de la pâte à papier obtenue après l'étape de traitement avec un oxydant, n'est pas affectée. Au cours de la chélation le pH peut même être supérieur à 8, en particulier 9. En général, le pH est inférieur ou égal à 12.

Un des avantages de ce procédé est que la consommation d'oxydant nécessaire à l'obtention d'une pâte à papier présentant un degré de blancheur

25 déterminé ne dépend quasiment plus du pH de la chélation.

La quantité d'oxydant consommée reste sensiblement constante dans une large gamme de pH de la chélation et se situe en général à un niveau inférieur à celui des procédés connus.

De plus, la pâte à papier ainsi traitée conserve de bonnes propriétés

30 optiques et mécaniques dans une large gamme de pH de la chélation.

Il est important de noter que l'ajustement du pH de la suspension de la pâte doit avoir lieu avant l'étape de lavage. En effet, lors de l'ajustement du pH, des ions de métaux alcalino-terreux tels que le magnésium et le calcium doivent se déposer ou se redéposer sur les fibres pour obtenir un rapport élevé d'ions

35 bénéfiques / ions nuisibles c.-à-d. ions de métaux alcalino-terreux / ions de métaux de transition sur les fibres. Il est particulièrement important d'être en présence

d'un rapport élevé de magnésium / manganèse sur les fibres afin d'éviter une décomposition catalytique de l'oxydant lors de l'étape de traitement à l'oxydant. Ce rapport magnésium / manganèse sur les fibres se situe de préférence au-dessus de 30.

- 5 Bien entendu, on peut ajouter, si nécessaire, des ions de métaux alcalino-terreux à la suspension de pâte à papier afin d'augmenter le rapport ions de métaux alcalino-terreux / ions de métaux de transition sur les fibres. Si l'on souhaite augmenter le rapport magnésium / manganèse sur les fibres, on peut ajouter du magnésium à la pâte à papier et cela de préférence avant d'ajuster le pH
- 10 ou en tout cas avant l'étape de lavage (c).

- Le fait de combiner dans le présent procédé une étape de traitement acide (a) visant à réduire la quantité d'acides hexèneuroniques de la pâte à un ajustement du pH avant le lavage de la pâte permet d'élargir sensiblement la gamme de pH de la chélation dans laquelle il est possible d'obtenir une pâte à
- 15 papier d'une blancheur déterminée.

- Un autre avantage de ce procédé est de pouvoir éviter des sauts de pH lors du traitement de la pâte à papier et de réduire ainsi la quantité de réactifs mis en oeuvre. En effet, après l'étape de traitement acide visant à réduire la quantité d'acides hexèneuroniques, le pH de la pâte à papier est ajusté en ajoutant p.ex.
- 20 une base telle que l'hydroxyde de sodium et la pâte à papier est ensuite lavée afin d'éliminer les ions de métaux de transition chélatés. La pâte à papier n'a donc plus besoin d'être acidifiée avant la chélation. Par conséquent, la quantité de réactif mise en oeuvre à l'étape de traitement à l'oxydant en milieu alcalin est moindre.

- Selon un premier mode de réalisation préféré, l'étape de traitement acide (a) de la pâte à papier est effectuée à un pH supérieur à environ 2. De préférence le pH ne dépasse pas 6,5.
- 25

La température de l'étape de traitement acide (a) de la pâte à papier est de préférence supérieure à 85°C. Elle est avantageusement inférieure à 150°C.

- Différents acides tels que des acides inorganiques p.ex. l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique et des acides organiques tels que l'acide formique et/ou l'acide acétique peuvent être utilisés pour régler le pH de la suspension de pâte à papier lors de l'étape de traitement acide. Si on le souhaite, les acides peuvent être tamponnés p.ex. avec les sels d'acides tels que les formiates afin de maintenir le pH aussi constant que possible pendant tout le
- 30 traitement.
- 35

La durée de l'étape de traitement acide (a) dépend du pH, de la température et de la pâte à papier mise en oeuvre.

Alternativement, l'étape de traitement acide (a) de la pâte à papier est effectuée en présence d'un oxydant. L'étape de traitement acide (a) de la pâte à papier en présence d'un oxydant est effectuée à un pH supérieur à environ 2. De
5 préférence, le pH ne dépasse pas 6,5.

L'oxydant lors de l'étape de traitement acide (a) avec un oxydant peut être choisi parmi le chlore, le dioxyde de chlore, l'ozone, les peracides, le peroxyde d'hydrogène et leur mélanges.

Des exemples de peracides que l'on peut utiliser dans ce procédé sont
10 l'acide peracétique, l'acide performique, l'acide permonosulfurique, leurs sels, en particulier le sel d'acide permonosulfurique, et leurs mélanges.

Selon un autre mode de réalisation avantageux, le pH de la pâte à papier est ajusté à un pH supérieur ou égal à 3 pendant l'étape d'ajustement du pH (b).
15 Le pH est ajusté de préférence entre 4 et 12 et de manière particulièrement préférée entre 7 et 12, respectivement 10 et 12.

Dans le procédé selon l'invention, il peut s'avérer important de ne pas réaliser de lavage entre l'étape de traitement acide (a) et l'étape d'ajustement du pH (b).

Le fait de rendre insensible la chélation à des variations de pH permet d'optimiser le procédé de délignification et de blanchiment. On peut recycler les
20 liqueurs de l'étape d'oxydation (d) et les ajouter directement à la suspension acide pour ajuster le pH de celle-ci. Bien entendu, on peut également utiliser d'autres liqueurs alcalines disponibles sur le site. Comme le procédé n'est pas sensible aux variations de pH, il n'est pas nécessaire de contrôler de près l'évolution du pH
25 pendant l'étape d'ajustement du pH (b). Les réactifs oxydants résiduels tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène ou les peracides contenus dans cette liqueur peuvent agir sur la pâte à papier. L'efficacité du procédé est par conséquent améliorée.

Il n'est généralement pas recommandé d'ajouter, lors de l'étape
30 d'ajustement du pH (b), des ions de métaux alcalino-terreux, en particulier des ions magnésium et calcium.

Une étape de lavage supplémentaire de la pâte peut être effectuée après l'étape d'ajustement du pH (b) et avant l'ajout de l'agent chélatant, si nécessaire.

- 7 -

On peut, si on le souhaite, intercaler une ou plusieurs étapes supplémentaires de traitement de la pâte entre l'étape de lavage (c) et l'étape de traitement avec un oxydant (d).

Par étape supplémentaire de traitement de la pâte on entend des
5 extractions alcalines, éventuellement renforcées par l'oxygène ou bien des traitements au chlore, au dioxyde de chlore ou de leurs mélanges.

L'agent chélatant peut être choisi parmi les acides aminocarboxyliques, hydroxycarboxyliques, phosphoniques et leurs sels.

On peut utiliser en tant qu'agent chélatant l'acide
10 éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'acide diéthylènetriaminépentaacétique (DTPA), l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide tartrique, les acides aldoniques, les acides uroniques, l'acide diéthylènetriaminépentaméthylènéphosphonique (DTMPA), les sels de ces acides et/ou leurs mélanges.

La température et la durée de la chélation ne sont en principe pas
15 critiques.

Dans une première forme de réalisation particulière du procédé selon l'invention, on met en oeuvre un agent chélatant aminocarboxylique en une quantité inférieure à 0,4 % par rapport à la pâte à papier sèche. Cette forme de réalisation permet de contrôler le profil des ions métalliques de la pâte à papier
20 avec une quantité réduite d'agents chélatants et donc d'utiliser beaucoup moins d'agent chélatant que dans des procédés conventionnels pour le blanchiment de pâte à papier chimique.

Un avantage de cette première forme de réalisation réside dans le fait que la quantité d'agents chélatants déchargée avec les effluents dans les rivières est
25 réduite par rapport aux procédés classiques. En effet, ces procédés classiques nécessitent en pratique environ deux fois plus d'agents chélatants pour aboutir aux mêmes résultats. Le risque pour l'environnement causé par la solubilisation de métaux lourds à partir de sédiments des lits de rivières est par conséquent minimisé car la quantité d'agents chélatants mise en oeuvre est réduite.

Le fait de combiner dans la première forme de réalisation une étape de traitement acide (a) visant à diminuer la quantité d'acides hexéneuroniques de la pâte à un ajustement du pH avant le lavage de la pâte permet de réduire
30 significativement la quantité d'agents chélatants mis en oeuvre. Elle est avantageusement inférieure ou égale à 0,3 %, en particulier inférieure ou égale à
35 0,2 % par rapport à la pâte à papier sèche.

Dans la première forme de réalisation particulière, on peut utiliser en tant qu'agent chélatant l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) et l'acide diéthylènetriaminepenta- acétique (DTPA).

5 Dans une deuxième forme de réalisation du procédé selon l'invention, on met en oeuvre un agent chélatant biodégradable. Cette forme de réalisation permet de contrôler le profil des ions métalliques de la pâte à papier sans devoir recourir à des agents chélatants qui sont difficilement ou non biodégradables. Elle permet d'utiliser des agents chélatants biodégradables qui ont des propriétés chélatantes plus faibles et qui auraient été inefficaces dans des procédés
10 conventionnels pour le blanchiment de pâte à papier chimique. Par agent chélatant biodégradable on entend un agent chélatant susceptible d'être dégradé par des organismes vivants.

Le fait de pouvoir utiliser des agents chélatants possédant des propriétés séquestrantes plus faibles minimise le risque que des métaux lourds contenus dans
15 les sédiments de lits de rivières soient solubilisés et introduits dans la chaîne alimentaire puisque leur affinité pour les métaux lourds est plus faible.

Comme ces agents chélatants sont plus facilement biodégradables que l'EDTA ou le DTPA, le risque que ces agents séquestrants soient déchargés dans les rivières avec les eaux usées issues de la fabrication de pâte à papier est minime
20 car ces eaux usées sont traitées et les agents chélatants biodégradables sont détruits dans des stations d'épuration avant d'être déchargés dans les rivières. Un risque pour l'environnement en relation avec la solubilisation de métaux lourds à partir de sédiments des lits de rivières est par conséquent exclu.

Un des aspects surprenants de la deuxième forme de réalisation est que le
25 pH optimal pendant le traitement avec le chélatant et plus précisément le pH optimal de l'étape d'ajustement de pH se situe vers la zone alcaline, où la capacité tampon de la suspension de pâte est plus élevée, ce qui facilite considérablement le contrôle du pH dans la conduite de ce procédé par rapport aux procédés connus.

30 Le fait de combiner dans la deuxième forme de réalisation une étape de traitement acide (a) visant à réduire la quantité d'acides hexèneuroniques de la pâte à un ajustement du pH avant le lavage de la pâte permet d'utiliser des agents chélatants plus faibles qui sont dès lors plus facilement biodégradables. En outre on peut, par ce moyen, déplacer la zone de pH optimal pendant le traitement avec
35 le chélatant et plus précisément le pH optimal de l'étape d'ajustement de pH vers la zone alcaline, où la capacité tampon de la suspension de pâte est plus élevée, ce

qui facilite considérablement le contrôle du pH dans la conduite de ce procédé par rapport aux procédés connus.

Avantageusement, la deuxième forme de réalisation permet d'utiliser des liqueurs issues d'une étape de blanchiment et de délignification de pâtes à papier
5 riches en fragments d'hydrates de carbone oxydés soit directement soit indirectement en tant que source d'agents chélatants biodégradables.

Dans la deuxième forme de réalisation, on peut recycler les liqueurs de l'étape d'oxydation (d) et les ajouter directement à la suspension acide pour ajuster le pH de celle-ci. Bien entendu, on peut également utiliser d'autres
10 liqueurs alcalines disponibles sur le site. Comme le procédé amène la zone optimale de l'étape d'ajustement de pH (b) vers la zone alcaline, ou la capacité tampon de la suspension de pâte est plus élevée, il n'est pas nécessaire de contrôler strictement l'évolution du pH pendant l'étape d'ajustement du pH (b). Les réactifs oxydants résiduels tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène ou les
15 peracides contenus dans cette liqueur peuvent agir sur la pâte à papier. L'efficacité du procédé est par conséquent améliorée. L'étape d'ajustement du pH (b) peut être avantageusement combiné avec l'application de réactifs oxydants tels que l'oxygène et peroxyde d'hydrogène, en milieu alcalin.

Dans la deuxième forme de réalisation, une étape de lavage
20 supplémentaire de la pâte peut être effectuée, si nécessaire après l'étape d'ajustement du pH (b) et avant l'ajout de l'agent chélatant biodégradable.

Dans la deuxième forme de réalisation, on peut utiliser en tant qu'agent chélatant biodégradable la N,N-bis(carboxyméthyle)glycine (NTA), l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide tartrique, les acides polyhydroxyacryliques, les
25 acides aldoniques, l'acide gluconique, l'acide glucoheptonique, les acides uroniques, l'acide iduronique, l'acide galacturonique, l'acide mannuronique, les pectines, alginates et gommes, l'acide isosérinediacétique (ISDA), la diéthanolglycine (DEG), les sels de ces acides et/ou leurs mélanges. Les agents chélatants préférés sont les acides polyhydroxycarboxyliques contenant 1 seul
30 groupement carboxylique.

Dans le procédé selon l'invention, l'oxydant de l'étape de traitement avec un oxydant (d) est choisi avantageusement parmi le peroxyde d'hydrogène, les peracides et l'ozone.

On utilise de préférence le peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin soit
35 sous conditions conventionnelles soit à température et pression élevées.

On peut combiner l'ajout de l'agent chélatant après l'étape d'ajustement du pH (b) avec un traitement de la pâte à l'oxygène si cela est nécessaire. Cette étape de traitement de la pâte à l'oxygène peut se présenter comme une étape O, Op, Eo, Eop dans lequel O représente une étape à l'oxygène sous pression, Op une étape à l'oxygène renforcée par du peroxyde d'hydrogène sous pression, Eo une étape d'extraction alcaline renforcée par de l'oxygène, Eop une étape d'extraction renforcée par de l'oxygène et du peroxyde d'hydrogène.

L'étape de traitement acide visant à réduire la quantité d'acides hexèneurioniques présents dans la pâte à papier doit permettre d'enlever une fraction importante des groupes hexèneurioniques, c'est-à-dire au moins 10 % d'entre eux. La quantité d'acides hexèneurioniques est généralement réduite d'au moins 15 %, en particulier d'au moins 20 %. Des quantités réduites d'au moins 25 %, et plus spécialement d'au moins 30 % sont préférées. Des résultats particulièrement favorables sont obtenus avec des quantités réduites d'au moins 35 %, en particulier 40 %. Les quantités réduites d'au moins 50 % sont tout particulièrement préférées.

La pâte à papier est traitée en présence d'eau à une consistance de 0,1 à 50% en poids et de préférence de 1 à 20% en poids.

Le procédé conforme à l'invention peut s'utiliser dans des séquences de délignification et de blanchiment visant à réduire la quantité de chlore élémentaire, des séquences de blanchiment exemptes de chlore élémentaire (ECF) ou des séquences totalement exemptes de chlore (TCF) ou encore dans des séquences visant à minimiser la consommation d'eau p.ex. par recyclage des effluents. Il permet, dans ces types de séquences, d'atteindre plus facilement l'objectif de réduction de la quantité de chlore ou de dioxyde de chlore pour arriver à un même niveau de blancheur.

Selon un autre aspect de la présente invention, on présente un procédé de délignification et de blanchiment de pâte à papier chimique comprenant les étapes : A(Q) N(Q) W P dans lequel l'étape A représente une étape de traitement de la pâte à papier à l'acide visant à réduire la quantité d'acides hexèneurioniques, N représente une étape d'ajustement du pH afin de déposer ou de redéposer les ions de métaux alcalino-terreux sur la pâte, (Q) représente l'ajout d'un agent chélatant qui se fait avant ou pendant l'étape A et/ou avant, pendant ou après l'étape N d'ajustement du pH, W représente une étape de lavage de la pâte à papier et P représente une étape d'oxydation.

Ce procédé est particulièrement bien adapté aux oxydants sensibles aux métaux de transition. Par oxydants sensibles aux métaux de transition, on entend des réactifs qui se décomposent au contact de métaux de transition tels que le peroxyde d'hydrogène, les peracides et l'ozone.

5 D'autres alternatives du procédé de délignification et de blanchiment de pâte à papier avec des oxydants comprennent les étapes

A N Q W P;

A N W Q W P;

Q A N W P;

10 A Q N W P;

A N Q O W P;

A N W Q O W P;

Q A N W D W P

dans lesquels A, N, W, O et P ont les significations indiquées ci-dessus et D

15 représente une étape de traitement au dioxyde de chlore.

Il reste à noter que le présent procédé de délignification et de blanchiment de pâte à papier peut être combiné à toute autre étape de blanchiment classique y compris à des étapes mettant en oeuvre des enzymes ou des réactifs chlorés tels que le chlore et le dioxyde de chlore.

20 Tous les types de bois utilisés pour la production de pâtes chimiques conviennent pour la mise en oeuvre du présent procédé et en particulier ceux utilisés pour les pâtes kraft à savoir les bois résineux comme p. ex. les divers espèces de pins et de sapins et les bois feuillus comme p.ex. le bouleau, le hêtre, le chêne, le charme et l'eucalyptus.

25 D'autres caractéristiques de l'invention sont décrites, à titre non limitatif, dans les exemples.

La figure 1 montre la blancheur exprimée en degré ISO d'une pâte à papier soumise à un traitement A N Q W P et celle d'une pâte à papier ayant subi un traitement Q W P conventionnel c.-à-d. sans traitement à l'acide ni

30 neutralisation.

Sur cette figure, on voit que si la pâte à papier a été soumise à un traitement A N Q W P, la blancheur en degré ISO après traitement au peroxyde d'hydrogène reste constante dans un domaine de pH de la chélation Q compris entre 4 et 10. Si la pâte à papier a été soumise à un traitement conventionnel Q

35 W P, la blancheur en degré ISO diminue rapidement lorsque le pH optimal est dépassé. Dans ce cas précis, le pH optimal est égal à 4.

La figure 2 montre la consommation de peroxyde d'hydrogène en fonction du pH lors de la chélation d'une pâte à papier soumise à un traitement A N Q W P ou bien à un traitement Q W P. Dans le cas d'un traitement Q W P, la consommation de peroxyde d'hydrogène est plus élevée et passe par un minimum qui se situe entre pH 4 et 6. Dans le cas d'un traitement A N Q W P, la consommation de peroxyde d'hydrogène est plus faible. De plus, la consommation de peroxyde d'hydrogène reste à une valeur inférieure pour des pH compris entre 4 et 10 lors de la chélation.

Le traitement de la pâte à papier selon le présent procédé permet donc d'obtenir des pâtes à papier présentant de meilleures propriétés optiques et mécaniques et ceci avec une consommation réduite de peroxyde d'hydrogène.

La figure 3 montre la blancheur exprimée en degré ISO d'une pâte à papier soumise à un traitement A N Q W P et celle d'une pâte à papier ayant subi un traitement Q W P conventionnel c.-à-d. sans traitement à l'acide ni neutralisation en fonction de la quantité d'EDTA.

Sur cette figure, on voit que si la pâte à papier a été soumise à un traitement A N Q W P, une blancheur de 77,6 degrés ISO après traitement au peroxyde d'hydrogène peut être atteinte avec 0,1 % d'EDTA. La blancheur ISO atteint sa valeur maximale d'environ 80 degrés ISO lorsque l'on utilise 0,2 % d'EDTA, et reste constante pour des teneurs plus élevées en EDTA.

Par contre, si la pâte à papier a été soumise à un traitement conventionnel Q W P, une blancheur en degré ISO d'environ 80 n'est atteinte que lorsque l'on utilise 0,4 % d'EDTA. Pour des concentrations plus faibles, la blancheur obtenue est inférieure.

La figure 4 montre la consommation de peroxyde d'hydrogène en fonction de la quantité d'EDTA mis en oeuvre lors de la chélation d'une pâte à papier soumise à un traitement A N Q W P ou bien à un traitement Q W P. Dans le cas d'un traitement Q W P, la consommation de peroxyde d'hydrogène est plus élevée et atteint sa valeur minimale lorsque 1 % d'EDTA est ajouté à la pâte à papier à un pH = 4.

Dans le cas d'un traitement A N Q W P, la consommation de peroxyde d'hydrogène est plus faible et passe par un minimum lorsque la quantité d'EDTA mis en oeuvre est de 0,6 % et lorsque le pH de la chélation est égal à 6. Déjà pour des quantités d'EDTA inférieures ou égales à 0,2 %, on peut réaliser des économies importantes en peroxyde d'hydrogène.

Exemple 1

Une pâte à papier de feuillus présentant un pH de départ de 10,5 et une consistance de 37,6 % en poids a été soumise à un traitement de délignification et de blanchiment A N Q W P.

- 5 Les résultats de ces expériences sont repris dans le tableau 1 ci-dessous. Les concentrations en H_2O_2 , NaOH et EDTA sont exprimées en % poids par rapport au poids de matière sèche dans la pâte à papier. Il est possible d'obtenir une blancheur en degré ISO élevée et constante pour une pâte à papier déterminée en effectuant une chélation dans une gamme de pH comprise entre 4
- 10 et 12. En effet, différents échantillons d'une pâte à papier déterminée (consistance = 12%) ont été soumis à un traitement à l'acide à un pH = 3 pendant 120 minutes à 110°C puis la pâte à papier a été neutralisée (pH = 7). La consistance des échantillons a été ajustée à 4% et une quantité identique d'EDTA a été ajoutée à chaque échantillon et a été agitée à 30°C pendant 30 minutes. La chélation a été
- 15 conduite à des pH variant entre 2 et 10. Après un lavage de la pâte à papier pour enlever les ions métalliques chélatés, le pH des échantillons a été ajusté à pH = 12, puis les échantillons ont été soumis à un traitement au peroxyde d'hydrogène pendant 120 minutes à 90°C après que la densité de la pâte à papier ait été réglée à 12% en poids.

- 20 On a constaté que la blancheur en degré ISO des pâtes à papier ainsi traitées restait sensiblement constante pour des pH de la chélation compris entre 4 et 12.

La même pâte à papier a été soumise à un traitement Q W P conventionnel qui ne comportait pas l'étape à l'acide et la neutralisation préalable.

- 25 Les résultats de ces expériences sont repris dans le tableau 2 ci-dessous.

Pour ce procédé de blanchiment, on a constaté un résultat c.-à-d. une blancheur optimale de 79,5 degré ISO lorsque la chélation a été effectuée à un pH = 4. Pour des valeurs différentes de pH, la blancheur en degré ISO a diminué rapidement.

- 30 De même, la consommation de peroxyde d'hydrogène a augmenté sensiblement dès que l'on s'est écarté du pH optimal de 4.

Tableau I:
Effet du traitement A N O W P sur la blancheur en degré ISO et sur la consommation de H₂O₂

| étapes | H ₂ O ₂ | H ₂ SO ₄ | NaOH | EDTA | T (°C) | Temps (min) | densité | pH ini. | pH fin | Cons, (%) H ₂ O ₂ | Cons, (%) NaOH | Blanch. ISO |
|--------|-------------------------------|--------------------------------|------|------|--------|-------------|---------|---------|--------|---|----------------|-------------|
| A | | pH 3 | | | 110 | 120 | 12 | 3,0 | 7,0 | | | |
| N | | pH 7 | | | 110 | 30 | 12 | | 6,5 | | | 51,6 |
| Q | | pH 2 | 1 | | 30 | 30 | 4 | | 2,1 | | | |
| | P 2 | | 1,5 | | 90 | 120 | 12 | 11,3 | 11,4 | 100 | 71 | 69,9 |
| Q | | pH 4 | 1 | | 30 | 30 | 4 | | 4,2 | | | |
| | P 2 | | 1,5 | | 90 | 120 | 12 | 11,5 | 10,8 | 65 | 67 | 79,7 |
| Q | | pH 6 | 1 | | 30 | 30 | 4 | | 5,8 | | | |
| | P 2 | | 1,5 | | 90 | 120 | 12 | 11,6 | 10,9 | 59 | 60 | 79,7 |
| Q | | pH 7 | 1 | | 30 | 30 | 4 | | 7,0 | | | |
| | P 2 | | 1,5 | | 90 | 120 | 12 | 11,6 | 11,0 | 66 | 60 | 79,8 |
| Q | | pH 8 | 1 | | 30 | 30 | 4 | 7,9 | | | | |
| | P 2 | | 1,5 | | 90 | 120 | 12 | 11,7 | 11,0 | 62 | 59 | 79,7 |
| Q | | pH 10 | 1 | | 30 | 30 | 4 | | 10,2 | | | |
| | P 2 | | 1,5 | | 90 | 120 | 12 | 11,6 | 11,1 | 77 | 59 | 79,4 |

- 15 -

Tableau 2:
Effet du pH de la chélation Q sur la blancheur ISO et sur la consommation de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

| | H ₂ O ₂ | H ₂ SO ₄ | NaOH | EDTA | T (°C) | Temps (min) | densité (%) | pH fin | Cons, (%) H ₂ O ₂ | Cons, (% NaOH) | Blancheur ISO |
|-----|-------------------------------|--------------------------------|------|------|--------|-------------|-------------|--------|---|----------------|---------------|
| Q | | pH 2 | | 1 | 30 | 30 | 4 | 2,1 | | | |
| P 2 | | | 1,5 | | 90 | 120 | 12 | | 99 | 67 | 69,7 |
| Q | | pH 3 | | 1 | 30 | 30 | 4 | 3,1 | | | |
| P 2 | | | 1,5 | | 90 | 120 | 12 | | 99 | 61 | 72,4 |
| Q | | pH 4 | | 1 | 30 | 30 | 4 | 4,1 | | | |
| P 2 | | | 1,5 | | 90 | 120 | 12 | | 61 | 58 | 79,5 |
| Q | | pH 5 | | 1 | 30 | 30 | 4 | 5,1 | | | |
| P 2 | | | 1,5 | | 90 | 120 | 12 | | 91 | 45 | 76,2 |
| Q | | pH 7 | | 1 | 30 | 30 | 4 | 7,5 | | | |
| P 2 | | | 1,5 | | 90 | 120 | 12 | | 99 | 47 | 74,4 |
| Q | | pH 9 | | 1 | 30 | 30 | 4 | 9,0 | | | |
| P | | | 1,5 | | 90 | 120 | 12 | | 100 | 35 | 71,9 |

Exemple 2

Une pâte à papier présentant un pH de départ de 10,5 et une consistance de 37,6 % en poids, une blancheur de 48,2 ° ISO et un Indice Kappa de 11,2 a été soumise à un traitement de délignification et de blanchiment A N Q W P.

- 5 Les résultats de ces expériences sont repris dans le tableau 3 ci-dessous. Pour des raisons de simplicité de la présentation des résultats, l'étape de lavage W, effectuée avant le traitement à l'oxydant de la pâte à papier n'est pas indiquée dans le tableau.

- 10 Il est possible d'obtenir une blancheur en degré ISO élevée pour une pâte à papier déterminée en soumettant la pâte à papier à un traitement A N Q W P et en utilisant très peu d'agent chélatant. En effet, différents échantillons d'une pâte à papier déterminée (densité = 12 %) ont été soumis à un traitement à l'acide à un pH = 3 pendant 120 minutes à 110 °C, puis la pâte à papier a été neutralisée (pH = 7). La densité des échantillons a été ajustée à 4 % et une quantité
- 15 différente d'EDTA a été ajoutée à chaque échantillon et a agi à 30 °C pendant 30 minutes. La chélation a été conduite à 5,5-6. Après un lavage de la pâte à papier pour enlever les ions métalliques chélatés, le pH des échantillons a été ajusté à pH = 12, puis les échantillons ont été soumis à un traitement au peroxyde d'hydrogène pendant 120 minutes à 90 °C après que la densité de la pâte à papier
- 20 ait été réglée à 12 % en poids.

On a constaté que la blancheur en degré ISO des pâtes à papier ainsi traitées restait sensiblement constante pour des quantités d'EDTA supérieures à 0,1 %.

- La même pâte à papier a été soumise à un traitement Q W P conventionnel qui ne comportait pas l'étape à l'acide et la neutralisation préalable. L'étape de
- 25 chélation avec des quantités variables d'EDTA a été effectuée à pH = 4. Les résultats de ces expériences sont repris dans le tableau 4 ci-dessous. Pour des raisons de simplicité de la présentation des résultats, l'étape de lavage W, effectuée avant le traitement à l'oxydant de la pâte à papier n'est pas indiquée dans le tableau.

- 30 Pour ce procédé de blanchiment, on a constaté qu'une blancheur maximale de 79,8° ISO est atteinte lorsqu'on ajoute 0,4 % d'EDTA à la pâte à papier. Pour des concentrations en EDTA inférieures à 0,4 %, la blancheur en degré ISO a diminué rapidement.

Tableau 3 : Résultats d'essais de délignification et de blanchiment de pâte à papier moyennant un procédé A N Q W P en utilisant différentes concentrations en EDTA.

| 1 | 2 | 3 | 4 | pH | EDTA (%) | T (°C) | t (min.) | Dens. (%) | pH fin. | H ₂ O ₂ | Blancheur (°ISO) |
|---|---|---|---|-------|----------|--------|----------|-----------|---------|-------------------------------|------------------|
| A | | | | 3 | | 110 | 120 | 12 | | | |
| | N | | | 7 | | 110 | 30 | 12 | | | |
| | | Q | | 5,5-6 | 0 | 30 | 30 | 4 | | | |
| | | | P | | | 90 | 120 | 12 | 11,5 | 100 | 63,5 |
| A | | | | 3 | | 110 | 120 | 12 | | | |
| | N | | | 7 | | 110 | 30 | 12 | | | |
| | | Q | | 5,5-6 | 0,1 | 30 | 30 | 4 | | | |
| | | | P | | | 90 | 120 | 12 | 11,0 | 97 | 77,6 |
| A | | | | 3 | | 110 | 120 | 12 | | | |
| | N | | | 7 | | 110 | 30 | 12 | | | |
| | | Q | | 5,5-6 | 0,2 | 30 | 30 | 4 | | | |
| | | | P | | | 90 | 120 | 12 | 10,6 | 79 | 79,9 |
| A | | | | 3 | | 110 | 120 | 12 | | | |
| | N | | | 7 | | 110 | 30 | 12 | | | |
| | | Q | | 5,5-6 | 0,4 | 30 | 30 | 4 | | | |
| | | | P | | | 90 | 120 | 12 | 10,7 | 69 | 79,6 |
| A | | | | 3 | | 110 | 120 | 12 | | | |
| | N | | | 7 | | 110 | 30 | 12 | | | |
| | | Q | | 5,5-6 | 0,6 | 30 | 30 | 4 | | | |
| | | | P | | | 90 | 120 | 12 | 10,9 | 65 | 79,6 |
| A | | | | 3 | | 110 | 120 | 12 | | | |
| | N | | | 7 | | 110 | 30 | 12 | | | |
| | | Q | | 5,5-6 | 0,8 | 30 | 30 | 4 | | | |
| | | | P | | | 90 | 120 | 12 | 11,0 | 60 | 79,3 |

Tableau 4 : Résultats d'essais de délignification et de blanchiment de pâte à papier moyennant un procédé Q W P en utilisant différentes concentrations en EDTA.

| 1 | 2 | pH | EDTA (%) | T (°C) | t (min.) | Dens. (%) | pH fin. | H ₂ O ₂ | Blancheur (°ISO) |
|---|---|----|----------|--------|----------|-----------|---------|-------------------------------|------------------|
| Q | | 4 | 0 | 30 | 30 | 4 | 3,8 | | |
| | P | | | 90 | 120 | 12 | 11,3 | 100 | 66,6 |
| Q | | 4 | 0,1 | 30 | 30 | 4 | 3,9 | | |
| | P | | | 90 | 120 | 12 | 11,5 | 100 | 68,4 |
| Q | | 4 | 0,2 | 30 | 30 | 4 | 4,0 | | |
| | P | | | 90 | 120 | 12 | 11,2 | 98 | 77,6 |
| Q | | 4 | 0,4 | 30 | 30 | 4 | 4,2 | | |
| | P | | | 90 | 120 | 12 | 10,8 | 88 | 79,8 |
| Q | | 4 | 0,6 | 30 | 30 | 4 | 3,8 | | |
| | P | | | 90 | 120 | 12 | 10,9 | 88 | 78,1 |
| Q | | 4 | 0,8 | 30 | 30 | 4 | 3,8 | | |
| | P | | | 90 | 120 | 12 | 11,0 | 90 | 78,2 |
| Q | | 4 | 1,0 | 30 | 30 | 4 | 4,0 | | |
| | P | | | 90 | 120 | 12 | 10,8 | 75 | 79,5 |

Exemple 3

Une pâte à papier présentant un pH de départ de 8.5 et une consistance de 24.6 % en poids, une blancheur de 60.3 ° ISO et un Indice Kappa de 5.4 a été soumise à un traitement de délignification et de blanchiment classique Q W P et à titre de comparaison à un traitement A N Q W P.

Les résultats de ces expériences sont repris dans le tableau 5 ci-dessous.

Les quatre premiers essais ont été réalisés en utilisant un procédé de délignification et de blanchiment classique comprenant une étape de chélation et un étape d'oxydation à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin (Q W P).

La chélation a été effectuée à température ambiante pendant 30 minutes à des pH compris entre pH 3 et pH 11. On a utilisé 1 % en poids de glucoheptonate en tant qu'agent chélatant .

L'oxydation au peroxyde d'hydrogène de la pâte à papier a été réalisée en milieu alcalin à 90°C pendant 120 minutes.

On a obtenu une pâte à papier d'une blancheur faible d'environ 70 degré ISO.

Dans la deuxième série de quatre expériences, des échantillons d'une pâte à papier déterminée (densité =12%) ont été soumis à un traitement à l'acide à un pH =3 pendant 120 minutes à 110°C. La densité des échantillons a été ajustée à 4% et une quantité identique de glucoheptanoate a été ajoutée à chaque échantillon et a agi à 30°C pendant 30 minutes. La chélation a été conduite à des pH variant entre 3 et 11. Après un lavage de la pâte à papier pour enlever les ions métalliques chélatés, le pH des échantillons a été ajusté à pH = 12, puis les échantillons ont été soumis à un traitement au peroxyde d'hydrogène pendant 120 minutes à 90°C après que la densité de la pâte à papier ait été réglée à 12% en poids.

On a constaté que la blancheur en degré ISO des pâtes à papier ainsi traitées était supérieure à celle obtenue par le procédé Q W P et présentait des valeurs optimales pour des pH de l'étape Q supérieur à pH 9.

Tableau 5: Comparaison entre un procédé de délignification et blanchiment conventionnel et un procédé de délignification et blanchiment utilisant un agent chélatant biodégradable.

| 1 | 2 | 3 | 4 | pH | glucoheptonate | T (°C) | t (min) | Dens. (%) | pH fin. | Blancheur (°ISO) |
|---|---|---|---|----|----------------|-----------|------------|--------------|------------|---------------------|
| Q | | | | 3 | 1 | 30 | 30 | 4 | 2,9 | |
| | W | P | | | | 90 | 120 | 12 | | 70,7 |
| Q | | | | 6 | 1 | 30 | 30 | 4 | 6,3 | |
| | W | P | | | | 90 | 120 | 12 | | 70 |
| Q | | | | 9 | 1 | 30 | 30 | 4 | 8,9 | |
| | W | P | | | | 90 | 120 | 12 | | 70,8 |
| Q | | | | 11 | 1 | 30 | 30 | 4 | 11 | |
| | W | P | | | | 90 | 120 | 12 | | 69,9 |
| A | N | | | 3 | | 110 | 120 | 12 | | |
| | Q | | | 3 | | 30 | 30 | 4 | 2,9 | |
| | | W | P | | | 90 | 120 | 12 | | 71,9 |
| A | N | | | 3 | | 110 | 120 | 12 | | |
| | Q | | | 9 | 1 | 30 | 30 | 4 | 9,2 | |
| | | W | P | | | 90 | 120 | 12 | | 75,9 |
| A | N | | | 3 | | 110 | 120 | 12 | | |
| | Q | | | 11 | 1 | 30 | 30 | 4 | 11 | |
| | | W | P | | | 90 | 120 | 12 | | 77,9 |

REVENDICATIONS

1 - Procédé de délignification et de blanchiment de pâte à papier chimique comprenant dans l'ordre :

- a) une étape de traitement acide de la pâte afin de réduire d'au moins 10 % la
5 quantité d'acides hexèneurioniques présents dans la pâte,
- b) une étape d'ajustement du pH de la pâte afin de déposer ou de redéposer des
ions de métaux alcalino-terreux sur la pâte,
- c) une étape de lavage de la pâte,
- d) une étape de traitement de la pâte avec un oxydant,
- 10 ainsi qu'au moins une addition d'un agent chélatant à la pâte réalisée avant l'étape
de traitement acide (a), pendant l'étape de traitement acide (a), avant l'étape
d'ajustement du pH (b), pendant l'étape d'ajustement du pH (b) et/ou après
l'étape d'ajustement du pH (b).

2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape de
15 traitement acide (a) de la pâte est effectuée à un pH d'environ 2 à 6,5 et à une
température comprise entre 85°C et 150°C.

3 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape de
traitement acide (a) de la pâte est effectuée à un pH d'environ 2 à 6,5 en présence
d'un oxydant.

20 4 - Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que l'oxydant de
l'étape de traitement acide (a) est choisi parmi le chlore, le dioxyde de chlore,
l'ozone, les peracides, le peroxyde d'hydrogène et leurs mélanges.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes
caractérisé en ce que le pH de la pâte est ajusté à un pH supérieur ou égal à 3
25 pendant l'étape d'ajustement du pH (b).

6 - Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que le pH de la pâte
est ajusté à un pH compris entre 4 et 12 pendant l'étape d'ajustement du pH (b).

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes
caractérisé en ce qu'une étape supplémentaire de lavage de la pâte est effectuée
30 après l'étape d'ajustement du pH (b) et avant l'ajout d'agent chélatant.

- 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'une ou plusieurs étapes supplémentaires de traitement de la pâte sont intercalées entre l'étape de lavage (c) et l'étape de traitement avec un oxydant (d).
- 5 9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'agent chélatant est choisi parmi le groupe constitué par les acides aminocarboxyliques, hydroxycarboxyliques, phosphoniques et leurs sels.
- 10 10 - Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce qu'on utilise en tant qu'agent chélatant l'acide éthylènediaminetetraacétique (EDTA), l'acide diéthylènetriaminopentaacétique (DTPA), l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide tartrique, les acides aldoniques, les acides uroniques, l'acide diéthylènetriaminopentaméthylènéphosphonique (DTMPA), les sels de ces acides et/ou leurs mélanges.
- 15 11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'oxydant de l'étape de traitement avec un oxydant (d) est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, les peracides et l'ozone.
- 20 12 - Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que l'oxydant de l'étape de traitement avec un oxydant (d) est le peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin.
- 25 13 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on combine l'ajout de l'agent chélatant après l'étape d'ajustement du pH (b) avec un traitement de la pâte à l'oxygène.
- 14 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le pH lors du traitement avec l'agent chélatant est supérieur à 8.
- 15 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'un agent chélatant aminocarboxylique est mis en oeuvre en une quantité inférieure à 0,4 % en poids par rapport à la pâte à papier sèche.
- 30 16 - Procédé selon la revendication 15 caractérisé en ce qu'on utilise en tant qu'agent chélatant l'acide éthylènediaminetetraacétique (EDTA) et l'acide

diéthylènetriaminépentaacétique (DTPA), les sels de ces acides et/ou leurs mélanges.

17 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'un agent chélatant biodégradable est mis en oeuvre.

- 5 18 - Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le pH de la pâte est ajusté à un pH compris entre 7 et 12 pendant l'étape d'ajustement du pH (b).

- 10 19 - Procédé selon la revendication 17 ou 18, caractérisé en ce qu'on utilise des liqueurs issues d'une étape de blanchiment ou de délignification de pâtes à papier riches en fragments d'hydrates de carbone oxydés soit directement soit indirectement en tant que source d'agents chélatants biodégradables.

- 15 20 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 19 caractérisé en ce qu'on utilise en tant qu'agent chélatant biodégradable la N,N-bis(carboxyméthyle)glycine (NTA), l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide tartrique, les acides polyhydroxyacryliques, les acides aldoniques, l'acide gluconique, l'acide glucoheptonique, les acides uroniques, l'acide iduronique, l'acide galacturonique, l'acide mannuronique, les pectines, alginates et gommes, l'acide isosérinediacétique (ISDA), la diethanoglycine (DEG), les sels de ces acides et/ou leurs mélanges.

Fig. 1

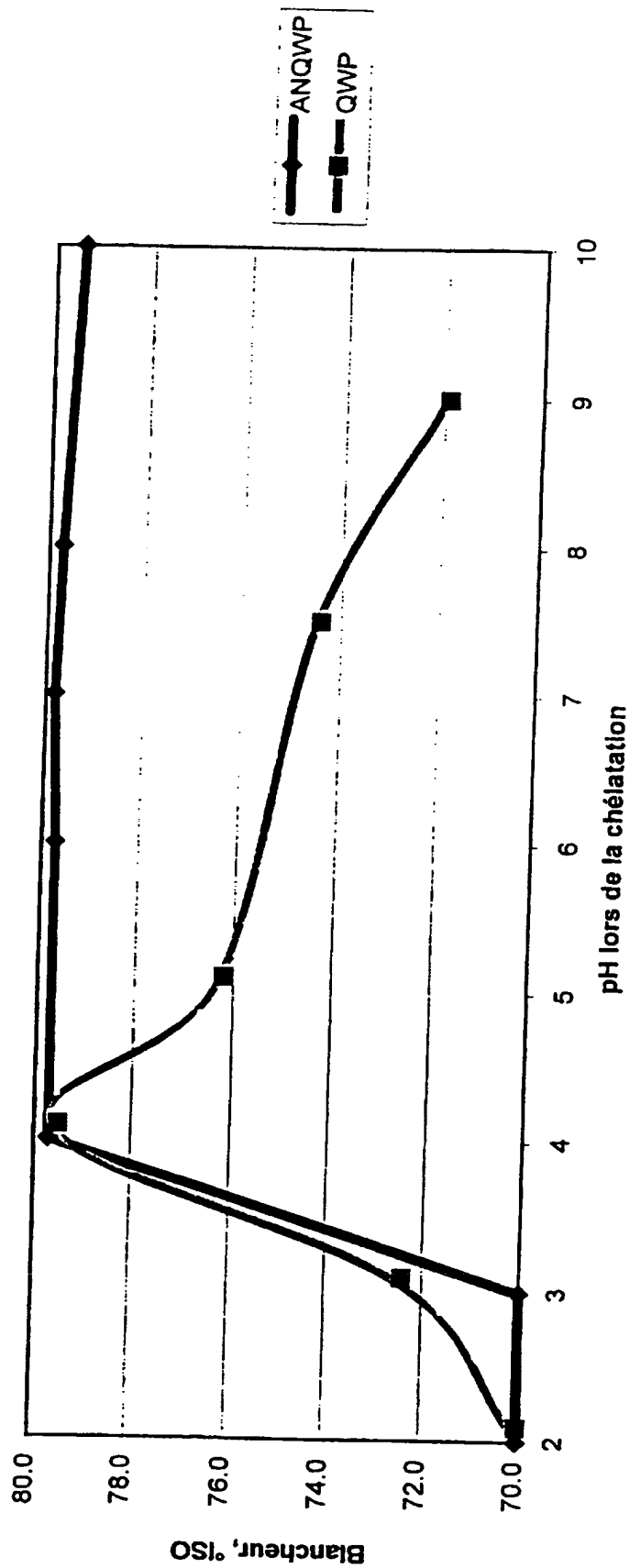


Fig. 2

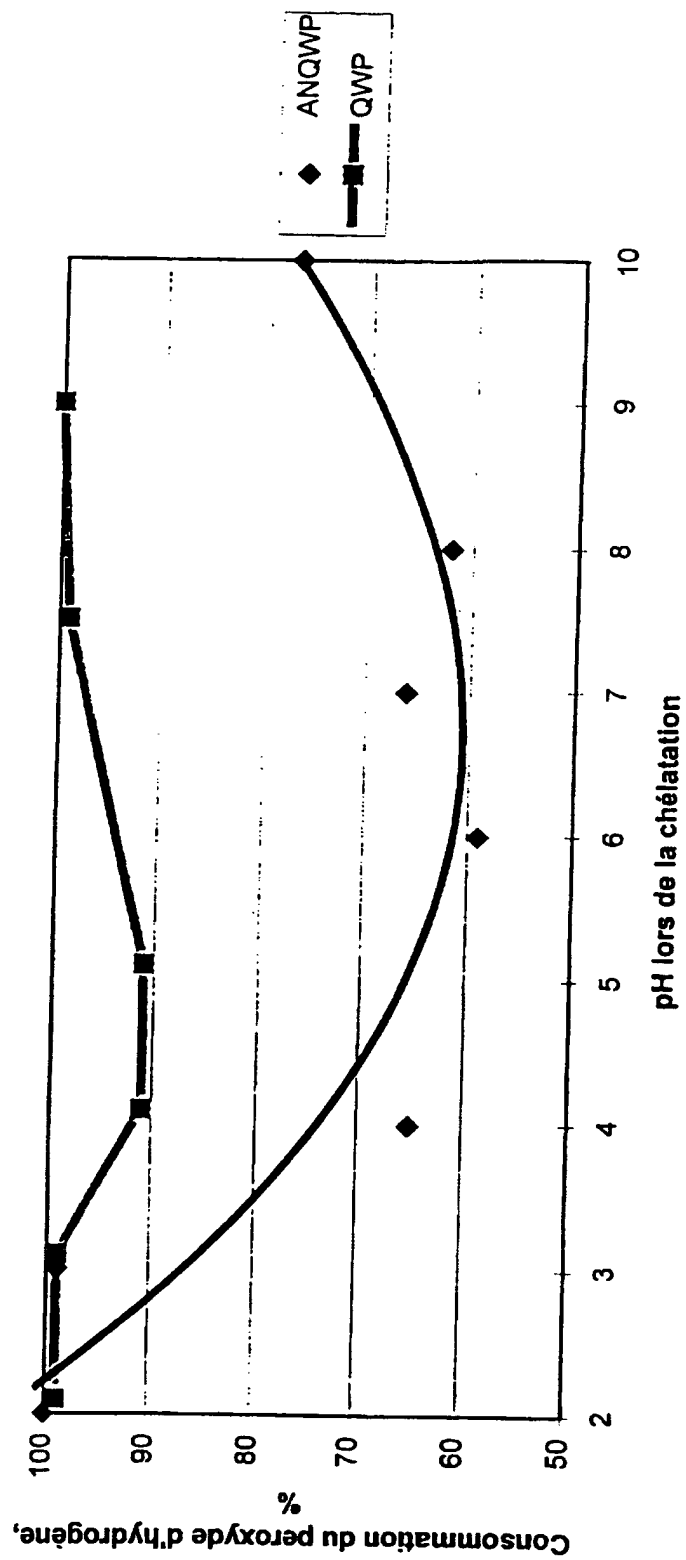


Fig. 3

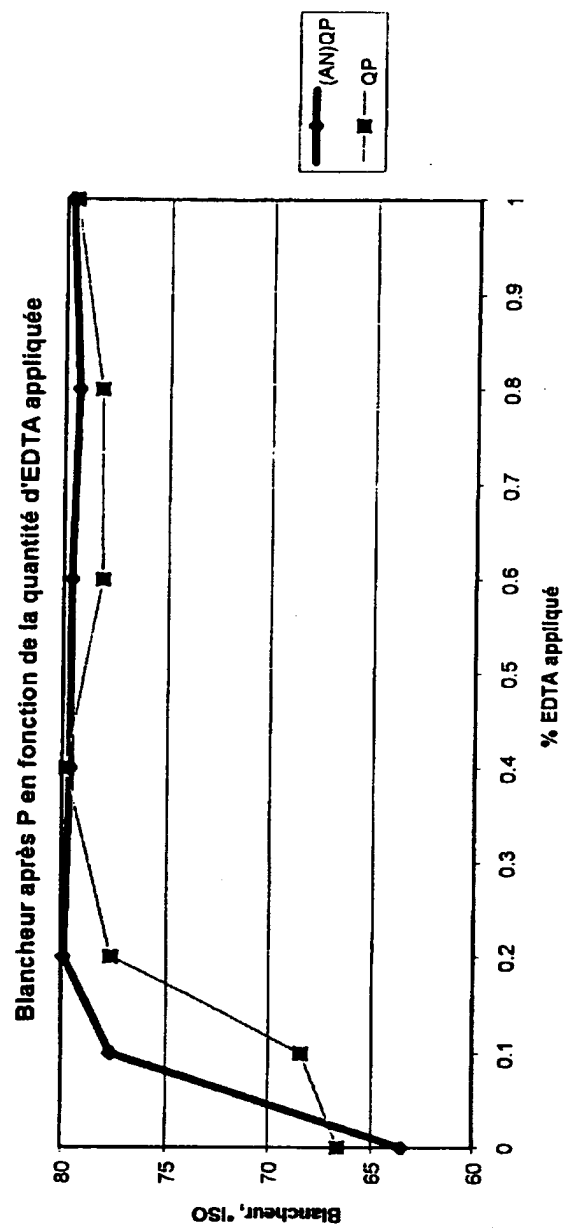
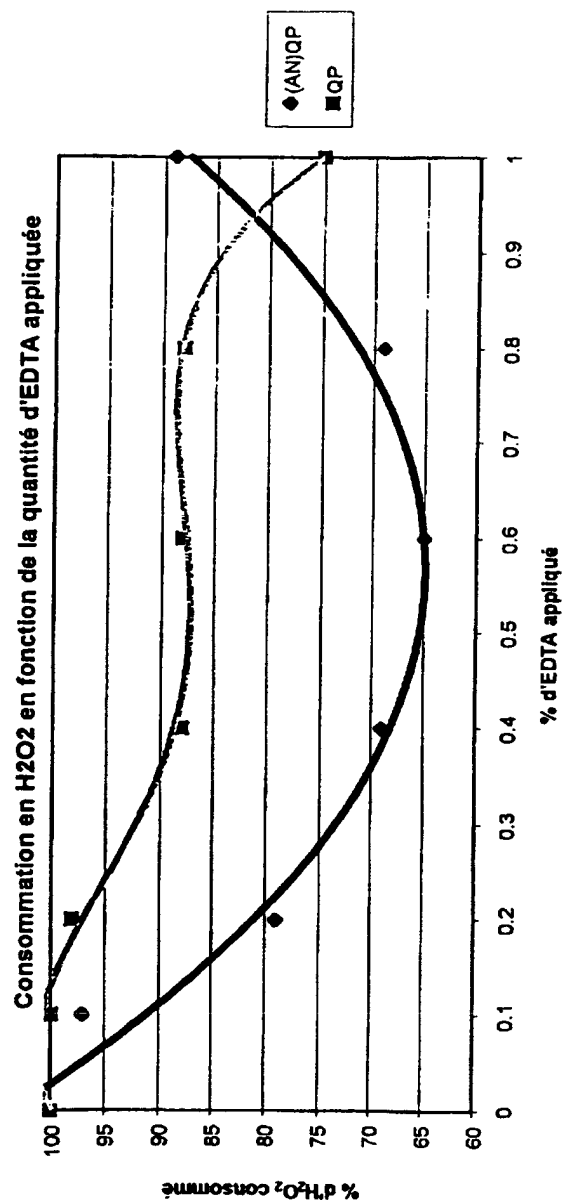


Fig. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/04758

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 D21C9/10 D21C9/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 D21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | WO 96 25552 A (AHLSTROEM CORPORATION) 22 August 1996 see page 5, line 1 - line 30 see page 10, line 27 - page 11, line 9 see page 12, line 16 - line 27; claims | 1-6, 8-12 |
| Y | | 2-4, 7, 14-20 |
| X | EP 0 622 491 A (EKA NOBEL AB) 2 November 1994 see page 3, line 10 - line 27 see page 3, line 56 - page 4, line 7 see page 4, line 30 - line 56; examples | 1, 5-12, 14-20 |
| Y | | 2-4, 7, 14-20 |
| Y | | 13 |
| | -/- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 December 1997

Date of mailing of the international search report

18/12/1997

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bernardo Noriega, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/04758

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| Y | WO 96 11298 A (SUNDS DEFIBRATOR IND AB) 18 April 1996 see the whole document ----- | 13 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/04758

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9625552 A | 22-08-96 | FI 950749 A | 18-08-96 |
| | | FI 953064 A | 21-12-96 |
| | | FI 953343 A | 18-08-96 |
| | | FI 954407 A | 21-12-96 |
| | | SE 9502087 A | 18-08-96 |
| | | AU 5823896 A | 22-01-97 |
| | | AU 6128196 A | 22-01-97 |
| | | WO 9701074 A | 09-01-97 |
| | | WO 9700997 A | 09-01-97 |
| | | WO 9700998 A | 09-01-97 |
| EP 0622491 A | 02-11-94 | SE 501651 C | 03-04-95 |
| | | SE 501581 C | 20-03-95 |
| | | BR 9401526 A | 22-11-94 |
| | | CA 2121387 A | 21-10-94 |
| | | FI 941764 A | 21-10-94 |
| | | NO 941421 A | 21-10-94 |
| | | SE 9301293 A | 21-10-94 |
| | | SE 9301294 A | 21-10-94 |
| WO 9611298 A | 18-04-96 | SE 504826 C | 12-05-97 |
| | | AU 3712495 A | 02-05-96 |
| | | CA 2199257 A | 18-04-96 |
| | | EP 0784720 A | 23-07-97 |
| | | FI 971401 A | 04-04-97 |
| | | NO 971536 A | 04-04-97 |
| | | SE 9403396 A | 08-04-96 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/EP 97/04758

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 D21C9/10 D21C9/16

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 D21C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| X | WO 96 25552 A (AHLSTROEM CORPORATION) 22 août 1996 voir page 5, ligne 1 - ligne 30 voir page 10, ligne 27 - page 11, ligne 9 voir page 12, ligne 16 - ligne 27; revendications | 1-6, 8-12 |
| Y | | 2-4, 7, 14-20 |
| X | EP 0 622 491 A (EKA NOBEL AB) 2 novembre 1994 voir page 3, ligne 10 - ligne 27 voir page 3, ligne 56 - page 4, ligne 7 voir page 4, ligne 30 - ligne 56; exemples | 1, 5-12, 14-20 |
| Y | | 2-4, 7, 14-20 |
| Y | | 13 |
| | -/- | |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "A" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 décembre 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/12/1997

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bernardo Noriega, F

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/EP 97/04758

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| Y | <p>WO 96 11298 A (SUNDS DEFIBRATOR IND AB) 18 avril 1996 voir le document en entier -----</p> | 13 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/EP 97/04758

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| WO 9625552 A | 22-08-96 | FI 950749 A | 18-08-96 |
| | | FI 953064 A | 21-12-96 |
| | | FI 953343 A | 18-08-96 |
| | | FI 954407 A | 21-12-96 |
| | | SE 9502087 A | 18-08-96 |
| | | AU 5823896 A | 22-01-97 |
| | | AU 6128196 A | 22-01-97 |
| | | WO 9701074 A | 09-01-97 |
| | | WO 9700997 A | 09-01-97 |
| | | WO 9700998 A | 09-01-97 |
| EP 0622491 A | 02-11-94 | SE 501651 C | 03-04-95 |
| | | SE 501581 C | 20-03-95 |
| | | BR 9401526 A | 22-11-94 |
| | | CA 2121387 A | 21-10-94 |
| | | FI 941764 A | 21-10-94 |
| | | NO 941421 A | 21-10-94 |
| | | SE 9301293 A | 21-10-94 |
| | | SE 9301294 A | 21-10-94 |
| WO 9611298 A | 18-04-96 | SE 504826 C | 12-05-97 |
| | | AU 3712495 A | 02-05-96 |
| | | CA 2199257 A | 18-04-96 |
| | | EP 0784720 A | 23-07-97 |
| | | FI 971401 A | 04-04-97 |
| | | NO 971536 A | 04-04-97 |
| | | SE 9403396 A | 08-04-96 |